

DOI: 10.11973/jxgccl202308003

添加铁元素对 Cu-10Al-4Ni 粉末冶金合金组织和性能的影响

寿德荣¹, 邓正华^{1,2}, 张朝阳¹

(重庆三峡学院 1. 机械工程学院, 2. 重庆市轻合金材料与加工工程技术研究中心, 重庆 404000)

摘要: 以铜粉、铝粉、镍粉和铜包铁粉为原料, 采用粉末冶金工艺制备含不同质量分数(0, 1.6%, 3.2%, 4.8%, 6.4%)铁元素的 Cu-10Al-4Ni 合金, 研究了铁含量对合金显微组织和性能的影响。结果表明: 未添加铁元素的合金组织由 κ_{III} 相、 α 相和 Al_4Cu_9 相组成; 当添加质量分数 1.6% 的铁元素后, 合金中的 κ_{III} 相增多, Al_4Cu_9 相减少; 当铁元素质量分数达到 3.2% 时, Al_4Cu_9 相进一步减少, 合金中析出 κ_I 相和 κ_{II} 相; 随着铁含量继续增加, Al_4Cu_9 相消失, κ_I 相增多, 而 κ_{III} 相开始减少。随着铁含量的增加, 合金的烧结密度减小, 硬度先降低后增加再降低, 当铁质量分数达到 3.2% 时硬度最大; 合金的屈服强度随铁含量增加呈波动变化, 当铁质量分数达到 4.8% 时屈服强度最大。

关键词: 粉末冶金; Cu-Al-Ni 合金; 铜包铁; 显微组织; 屈服强度

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2023)08-0018-05

Effect of Iron Addition on Microstructure and Properties of Cu-10Al-4Ni Powder Metallurgy Alloy

SHOU Derong¹, DENG Zhenghua^{1,2}, ZHANG Chaoyang¹

(1. School of Mechanical Engineering, 2. Chongqing Engineering Technology Research Center for Light Alloy and Processing, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404000, China)

Abstract: With copper powder, aluminum powder, nickel powder and copper-coated iron powder as raw materials, Cu-10Al-4Ni alloys containing different mass fractions (0, 1.6%, 3.2%, 4.8%, 6.4%) of iron were prepared by powder metallurgy process. The effect of iron content on the microstructure and properties of the alloy was studied. The results show that the microstructure of the alloy without iron addition consisted of κ_{III} phase, α phase and Al_4Cu_9 phase. When the mass fraction of iron was 1.6%, the κ_{III} phase increased and Al_4Cu_9 phase decreased in the alloy. When the mass fraction of iron was 3.2%, Al_4Cu_9 phase further decreased, and κ_I and κ_{II} phases were precipitated in the alloy. When the iron content continued to increase, the Al_4Cu_9 phase disappeared, κ_I phase increased while κ_{III} phase decreased. With increasing iron content, the sintered density of the alloy decreased, the hardness decreased first then increased and then decreased, and reached the maximum with iron mass fraction of 3.2%. The yield strength of the alloy fluctuated with increasing iron content, and reached the maximum when the mass fraction of iron was 4.8%.

Key words: powder metallurgy; Cu-Al-Ni alloy; copper-coated iron; microstructure; yield strength

0 引言

铝青铜具有优良的力学性能和耐腐蚀性能, 常用于生产专用阀门、齿轮、蜗轮、轴套及螺旋桨等部件^[1]。铝是铝青铜中重要的合金元素, 质量分数一般在 7.4%~15.6%; 较高含量的铝会使铝青铜中生成 Al_4Cu_9 相, 导致延展性和耐腐蚀性能降低^[2-3]。

收稿日期: 2022-07-31; 修订日期: 2023-07-27

基金项目: 重庆市自然科学基金资助项目(cstc2021jcyj-msxmX0899);

重庆市教委科学技术研究项目(KJQN201801202)

作者简介: 寿德荣(1997—), 男, 浙江诸暨人, 硕士研究生

通信作者(导师): 邓正华讲师

在铝青铜合金中加入镍元素可扩大 α 相区,生成NiAl相,从而抑制合金的缓冷脆性^[4]。在镍铝青铜合金中添加铁元素可以进一步细化合金组织,同时铁元素会与镍、铝结合形成富铁 κ 相,有效阻碍 Al_4Cu_9 相的形成,从而进一步提升合金韧性^[5];当铁含量和镍含量大致相等时, κ 相以细粒状析出,对合金的强度和耐腐蚀性能有利^[6]。

粉末冶金工艺具有节约资源、节省材料、可优化产品性能等特点,能够直接生产形状复杂、高精度、高性能的粉末冶金产品,具有较大的社会价值和经济效益,故而在材料科学和工程领域方面备受重视^[7-8]。然而,采用粉末冶金工艺制备的Cu-10Al-4Ni镍铝青铜合金的强度相比于传统铸造合金降低明显^[9-10]。为此,作者考虑通过添加铁元素来提高Cu-10Al-4Ni粉末冶金合金的强度。但是以铁粉形式引入铁元素存在混料后铁粉分布不均匀和 κ_{I} 相粗大问题,而采用铜包铁粉的形式添加铁元素,可以在混料过程中抑制铁粉颗粒之间的相互粘连和团聚,增加混合粉末的分散性,从而有效限制 κ_{I} 相长大,并且铜包铁粉颗粒上的铜层可以增强铁粉与铜基体的界面结合^[11-12]。

因此,作者采用铜包铁粉的形式在Cu-10Al-4Ni合金中引入铁元素,通过粉末冶金工艺制备不同铁含量的Cu-10Al-4Ni合金,研究了铁含量对合金显微组织和性能的影响,以期为Cu-10Al-4Ni合金的性能优化提供依据。

1 试样制备与试验方法

试验原料:电解铜粉,粒径小于 $35\text{ }\mu\text{m}$,纯度99.90%;气雾化铝粉,粒径小于 $25\text{ }\mu\text{m}$,纯度99.90%;羰基镍粉,粒径小于 $10\text{ }\mu\text{m}$,纯度99.90%;铜包铁粉,铜质量分数20%,铁质量分数80%,粒径小于 $74\text{ }\mu\text{m}$ 。按照化学成分(质量分数/%)为Cu-10Al-4Ni- $x\text{Fe}$ (x 分别取0,1.6,3.2,4.8,6.4)进行配料,置于GMS型罐磨机中搅拌3 h,再用BY40型压片机压制成型,压力为570 MPa,保压时间为3 min,生坯为圆柱形,尺寸为 $\phi 20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 。将生坯置于ZT-25-20Y型真空热压烧结炉中,以 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 $950\text{ }^\circ\text{C}$,保温60 min烧结,随炉冷却得到合金试样。

在合金烧结试样上取样,经磨抛后用由3 g $\text{FeCl}_3+5\text{ mL HCl}+100\text{ mL}$ 蒸馏水组成的溶液腐蚀后,采用RX50M型光学显微镜(OM)观察显微组织。采用KYKY-EM3200E型扫描电子显微镜

(SEM)观察微观形貌。采用MiniFlex 600型X射线衍射仪(XRD)测试物相组成。用SGX-FA120型天平测量试样质量,计算相对密度。采用310HBS-3000型数显布氏硬度计进行硬度检测,压头选用直径2.5 mm的硬质合金钢球,载荷为1 837.5 N,保载时间为15 s,测3点取平均值。根据GB/T 7314-2017,使用HY-0580型材料试验机进行压缩试验,试样尺寸为 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 5\text{ mm}$,位移速度为 $0.5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 铁含量对物相组成与显微组织的影响

由图1和图3可见:未添加铁元素时,试验合金由 $\alpha\text{-Cu}$ 、 Al_4Cu_9 和 κ_{III} (NiAl)相组成;添加质量分数1.6%铁元素后,在 2θ 为 42.74° 处的衍射峰强度明显降低,说明 Al_4Cu_9 相减少;当铁质量分数大于1.6%时合金由 $\alpha\text{-Cu}$ 、 κ_{I} 、 κ_{II} 和 κ_{III} 相组成, κ_{I} 为 Fe_3Al 相, κ_{II} 为NiAl基体上的富铁相^[6,13-14]。

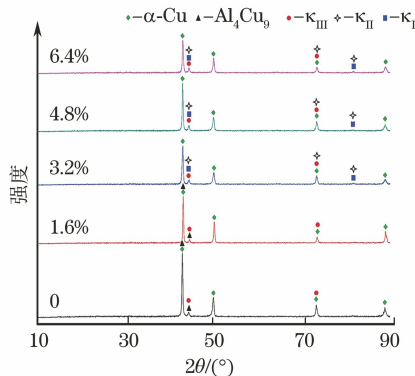


图1 不同铁质量分数下试验合金的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of test alloy with different iron mass fractions

由图2可以看出:未添加铁元素时,试验合金的显微组织由浅黄色 α 基体相、棕色网状 κ_{III} 相和黑色孔洞组成;添加质量分数1.6%铁元素时,棕色网状 κ_{III} 相团聚并增多,孔洞也增大;当铁质量分数达到3.2%时,棕色网状 κ_{III} 相消失,出现深灰色大颗粒状 κ_{I} 相,直径在 $20\sim 50\text{ }\mu\text{m}$,同时出现了大量细小颗粒状 κ_{II} 相;随着铁含量的持续增加,大颗粒状深灰色 κ_{I} 相和孔洞数量增多,且 κ_{I} 相尺寸增大。

结合图1、图2和图3分析可知:未添加铁元素时,试验合金由白色条状和粒状 κ_{III} 相、浅灰色 α 基体相、深灰色 Al_4Cu_9 相和孔洞组成。根据Cu-Al-Ni三元相图^[15]:在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结时,试验合金处于 $\alpha+\beta(\text{Cu}_3\text{Al})$ 相区,随炉冷却时,当温度降到共析反应温度时, β 相开始发生共析反应生成 α 和 κ_{III} 相;

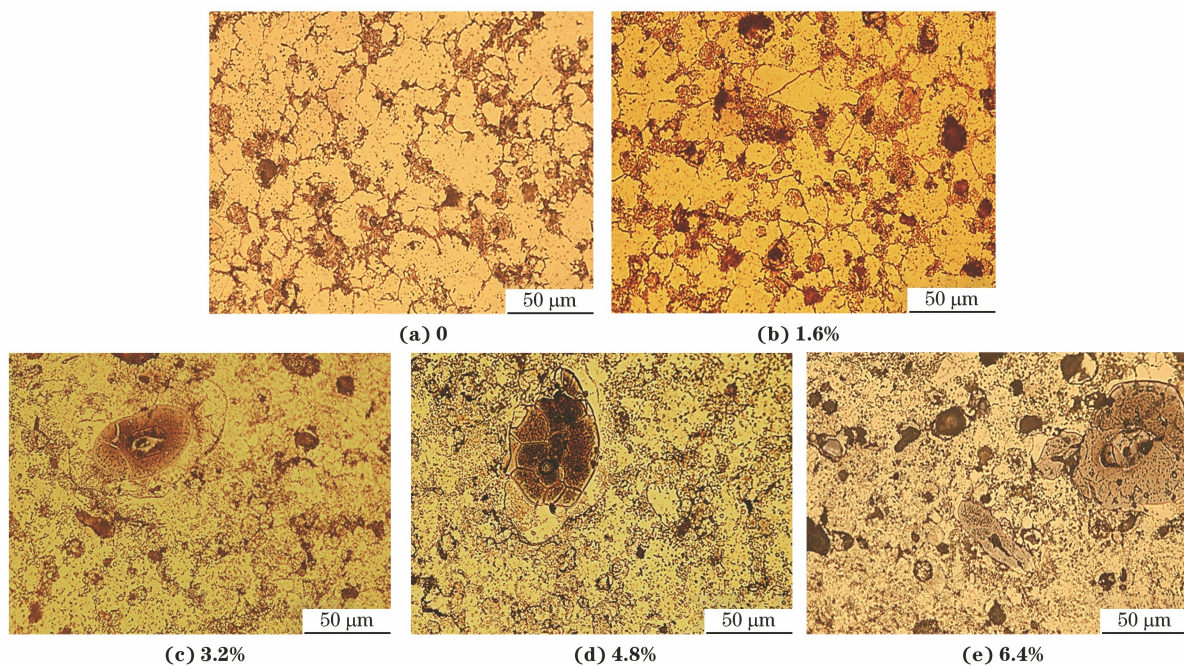


图 2 不同铁质量分数下试验合金的显微组织

Fig. 2 Microstructures of test alloy with different iron mass fractions

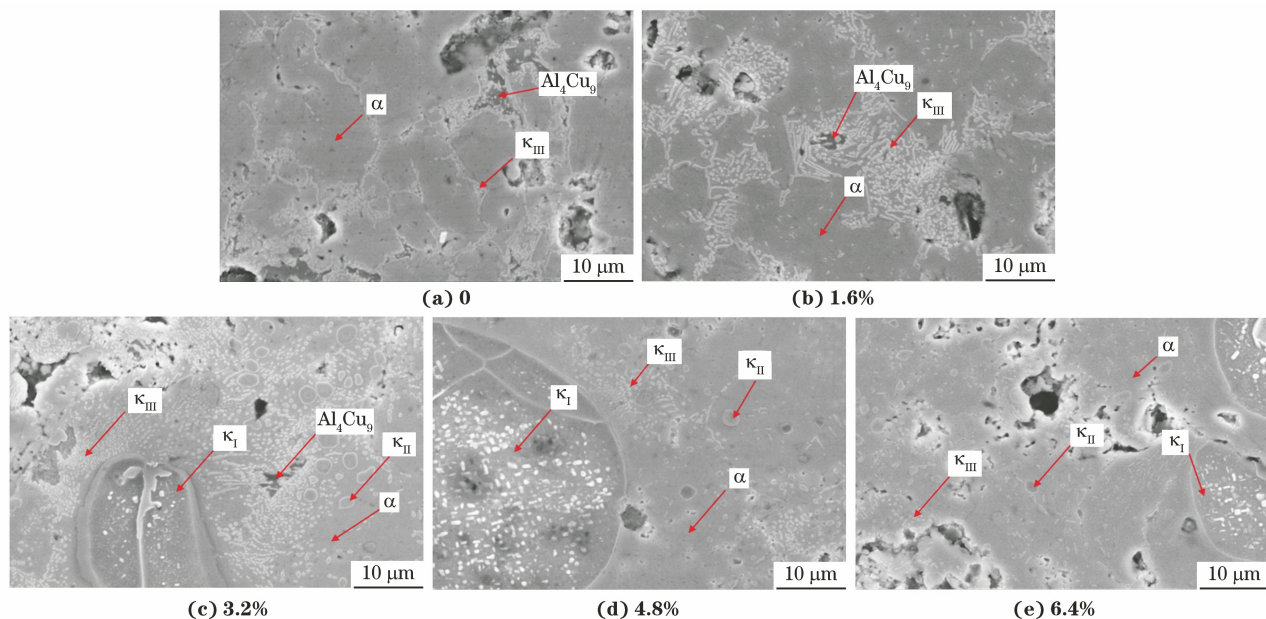


图 3 不同铁质量分数下试验合金的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of test alloy with different iron mass fractions

当温度继续降至 560 ℃ 时,剩余的 β 相发生另一个共析反应($\beta \rightarrow \alpha + \kappa_{III} + Al_4Cu_9$),生成 Al_4Cu_9 相。故未添加铁元素时试验合金由 α 相、 κ_{III} 相和 Al_4Cu_9 相组成。

当铁质量分数达到 1.6% 时,试验合金由 κ_{III} 相、 α 基体相和 Al_4Cu_9 相组成,与未添加铁元素相比 κ_{III} 相明显增多且发生细化。与 Cu-Al-Ni 三元相图相比,Cu-Al-Ni-Fe 四元相图中的共析点($\beta \rightarrow \alpha +$

$\kappa_{III} + Al_4Cu_9$)右移^[16],即添加铁元素后试验合金成分远离 Al_4Cu_9 相区,故 Al_4Cu_9 相减少。在烧结冷却的过程中,铁从基体相中析出,在晶界富集,从而限制了晶粒的长大^[17]。

当铁质量分数达到 3.2% 时,试验合金由 κ_I 相、 κ_{II} 相、 κ_{III} 相、 α 相和 Al_4Cu_9 相组成, Al_4Cu_9 相很少; κ_I 相为大颗粒状,直径在 20~50 μm , κ_{II} 呈球状,直径在 2~5 μm ,与文献[14]相符。 κ_I 相是 DO_3 型的

Fe_3Al 金属间化合物,含铁量相对较高,一般位于 α 相的中间^[14],是烧结冷却过程中在第一个共析温度下由 β 相分解形成的;当温度继续下降时,剩余的 β 相又会发生共析反应生成 $\alpha + \kappa_{\text{II}} + \kappa_{\text{III}}$ 相^[6,16]。 κ_{II} 相为 NiAl 基体上的富铁相,形貌与 κ_{I} 相相似但体积较小,略呈球状^[13]。

当铁质量分数达到 4.8% 及以上时,试验合金中的 Al_4Cu_9 相消失, κ_{I} 相增多,而 κ_{III} 相减少。这是因为铁含量的增加使得共析点 ($\beta \rightarrow \alpha + \kappa_{\text{III}} + \text{Al}_4\text{Cu}_9$) 进一步右移,合金成分位于 $\alpha + \kappa_{\text{I}} + \kappa_{\text{II}} + \kappa_{\text{III}}$ 相区,故 Al_4Cu_9 相消失, κ_{III} 相减少。

2.2 铁含量对密度与力学性能的影响

由图 4 可知,随着铁含量的增加,试验合金生坯的相对密度变化不大,烧结后的相对密度却逐渐减小。这是因为铁以铜包铁粉的形式引入,在烧结时包覆在铁粉外的铜向铁中发生固态扩散,在铜原来位置留下孔隙^[18];随着铜包铁添加量的增加,孔洞数量增加,烧结后相对密度下降。

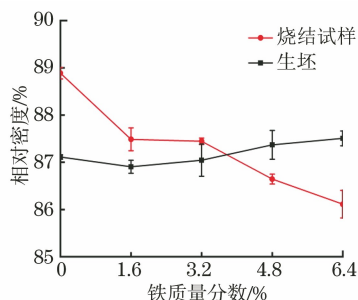


图 4 合金生坯以及烧结试样的相对密度随铁含量的变化曲线

Fig.4 Curves of relative density vs iron content of alloy green compact and sintered sample

由图 5(a)可知:随着铁含量增加,试验合金的硬度呈先降后增再降的变化趋势。分析可知:当铁质量分数达到 1.6% 时,试验合金中的孔洞数量相比于未添加铁元素合金有所增多,因此硬度有所降低;当铁质量分数达到 3.2% 时,试验合金孔洞数量变化不大,对硬度影响较小,但由于试验合金中出现了少量硬度远超基体^[19] 的 κ_{I} 和 κ_{II} 相,因此硬度提高;继续增加铁含量时,虽然 κ_{I} 相进一步增多,但弥散的 κ_{III} 相减少,孔洞数量明显增加,故合金硬度逐渐降低。

由图 5(b)可知:随着铁含量增加,试验合金的屈服强度呈先增后略微下降再明显增大后下降的变化趋势。当铁质量分数为 1.6% 时,试验合金中的 κ_{III} 相明显增多且发生细化,因此屈服强度相比于未添加铁时增大;当铁质量分数为 3.2% 时,试验合金

中出现少量 κ_{I} 相和 κ_{II} 相,细小的 κ_{III} 相也减少,因此合金屈服强度有所下降;当铁质量分数为 4.8% 时, κ_{I} 相和 κ_{II} 相增加,合金的屈服强度达到最大,约为 310 MPa;当铁质量分数为 6.4% 时, κ_{I} 相数量增多且尺寸增大,同时孔洞数量增多,对合金性能产生消极影响,屈服强度下降。

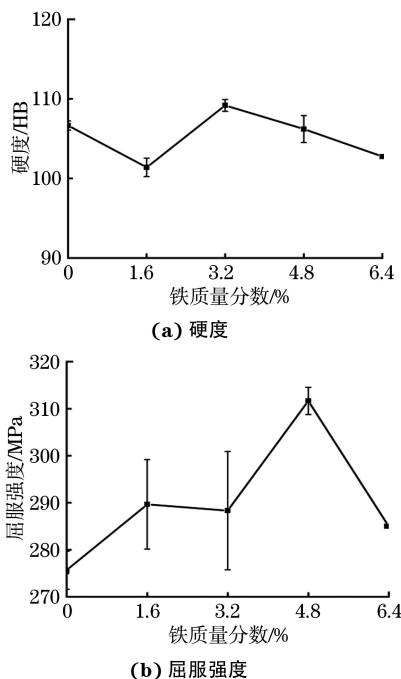


图 5 试验合金的硬度和屈服强度随铁含量的变化曲线

Fig.5 Curves of hardness (a) and yield strength (b) vs iron content of test alloy

3 结 论

(1) 未添加铁元素的 Cu-10Al-4Ni 粉末冶金合金由 κ_{III} 相、 α 相和 Al_4Cu_9 相组成;当添加质量分数 1.6% 的铁元素后,试验合金中的 κ_{III} 相明显增多且发生细化, Al_4Cu_9 相减少;当铁质量分数达到 3.2% 时, Al_4Cu_9 相进一步减少,合金中开始析出 κ_{I} 相和 κ_{II} 相;随着铁含量的继续增加, Al_4Cu_9 相消失, κ_{I} 相增多,而 κ_{III} 相开始减少。

(2) 随着铁含量增加,试验合金的烧结密度降低,硬度呈先降低后增加再降低的变化趋势,当铁质量分数达到 3.2% 时硬度最大;试验合金的屈服强度随铁含量增加呈先增后略微下降再明显增大后下降的变化趋势,当铁质量分数达到 4.8% 时屈服强度最大,约为 310 MPa。

参考文献:

[1] 许诺,王立昕,高瑜,等. 铝青铜合金的研究与发展[J]. 铸造工

- 程,2021,45(2):11-15.
- XU N, WANG L X, GAO Y, et al. The research and development of aluminum bronze alloy [J]. Foundry Engineering, 2021, 45(2): 11-15.
- [2] 刘峰. 高铝青铜合金组织及加工性能的研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2014.
- LIU F. Research on microstructure and processability of high aluminum bronze alloy [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2014.
- [3] NASCIMENTO M S, SANTOS G A D, TERAM R, et al. Effects of thermal variables of solidification on the microstructure, hardness, and microhardness of Cu-Al-Ni-Fe alloys[J]. Materials, 2019, 12(8): 1267.
- [4] 路阳,李文生,王智平,等. 新型模具铝青铜合金材料的研制[J]. 热加工工艺, 2002(3): 45-47.
- LU Y, LI W S, WANG Z P, et al. New developed aluminium bronze alloy for die[J]. Hot Working Technology, 2002(3): 45-47.
- [5] GUPTA R K, GHOSH B R, SINHA P P. Choice of heat treatment mode for increasing the hardness of Cu-9% Al-6% Ni-5% Fe alloy[J]. Metal Science and Heat Treatment, 2005, 47(11/12): 526-528.
- [6] 洛阳铜加工厂中心实验室金相组. 铜及铜合金金相图谱[M]. 北京:冶金工业出版社, 1983.
- Luoyang Copper Processing Plant Center Laboratory. Metallographic Group. Metallographic map of copper and copper alloy[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1983.
- [7] 黄伯云, 王伟峰, 李松林, 等. 现代粉末冶金材料与技术进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 1917-1933.
- HUANG B Y, WEI W F, LI S L, et al. Development of modern powder metallurgy materials and technology[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 1917-1933.
- [8] 黄伯云, 易健宏. 现代粉末冶金材料和技术发展现状(一)[J]. 上海金属, 2007, 29(3): 1-7.
- HUANG B Y, YI J H. Current development of modern powder metallurgy materials and technologies (i)[J]. Shanghai Metals, 2007, 29(3): 1-7.
- [9] 王碧文, 王涛, 王祝堂. 铜合金及其加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- WANG B W, WANG T, WANG Z T. Copper alloy and its processing technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [10] GOHAR G A, MANZOOR T, AHMAD A, et al. Synthesis and investigate the properties of Cu-Al-Ni alloys with Ag addition using powder metallurgy technique [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 817: 153281.
- [11] 张珊珊, 历长云, 潘跃武, 等. 铜包铁粉的应用及制备[J]. 粉末冶金技术, 2020, 38(6): 465-474.
- ZHANG S S, LI C Y, PAN Y W, et al. Application and preparation of copper-coated iron powders [J]. Powder Metallurgy Technology, 2020, 38(6): 465-474.
- [12] ZHANG P, ZHANG L, FU K X, et al. Effects of different forms of Fe powder additives on the simulated braking performance of Cu-based friction materials for high-speed railway trains[J]. Wear, 2018, 414/415: 317-326.
- [13] 宋德军, 孙现龙, 许磊, 等. 变形镍铝青铜合金的组织研究[J]. 稀有金属, 2008(4): 420-424.
- SONG D J, SUN X L, XU L, et al. Research on microstructure of deformed nickel-aluminum bronze alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008(4): 420-424.
- [14] 吕玉廷, 王立强, 毛建伟, 等. 镍铝青铜合金(NAB)的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(3): 815-820.
- LÜ Y T, WANG L Q, MAO J W, et al. Recent advances of nickel-aluminum bronze (NAB)[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(3): 815-820.
- [15] SUN Y S, LORIMER G W, RIDLEY N. Microstructure and its development in Cu-Al-Ni alloys [J]. Metallurgical Transactions A, 1990, 21(2): 575-588.
- [16] BREZINA P. Heat treatment of complex aluminium bronzes [J]. International Metals Reviews, 1982, 27(1): 77-120.
- [17] 路阳, 张鹤, 苏义祥, 等. 铁对铸态高铝青铜组织和性能的影响[J]. 铸造, 2007, 56(2): 199-201.
- LU Y, ZHANG H, SU Y X, et al. Effect of iron on as-cast high aluminum bronze's microstructure and properties[J]. Foundry, 2007, 56(2): 199-201.
- [18] 王才德, 汪建昌. Fe-Cu 粉末压坯烧结膨胀机理[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 1996, 1(1): 25-29.
- WANG C D, WANG J C. Mechanism of sintering expansion of Fe-Cu green compact [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 1996, 1(1): 25-29.
- [19] 张卫文, 谭伟, 罗宗强, 等. 镍铝青铜合金中组织与布氏硬度关系的定量金相分析[J]. 金属热处理, 2012, 37(9): 35-39.
- ZHANG W W, TAN W, LUO Z Q, et al. Relationship between microstructure and Brinell hardness of nickel-aluminum bronze by quantitative metallography analysis[J]. Heat Treatment of Metals, 2012, 37(9): 35-39.